

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-344454

(43)公開日 平成4年(1992)12月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/333				
27/28	3 3 1 Z	7235-2J		
		7235-2J	G 0 1 N 27/30	3 3 1 F

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-116376

(22)出願日 平成3年(1991)5月22日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 瀬志本 修

埼玉県朝霞市泉水三丁目11番46号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 三浦 研二

埼玉県朝霞市泉水三丁目11番46号 富士写真フイルム株式会社内

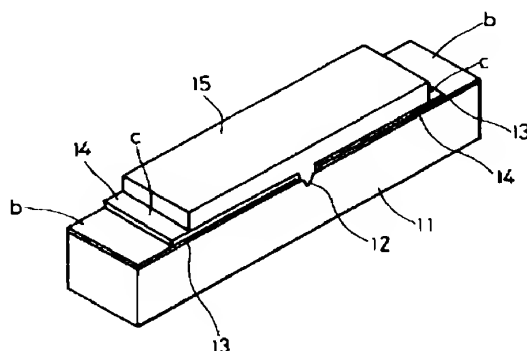
(74)代理人 弁理士 田中 政浩 (外1名)

(54)【発明の名称】 ハロゲンイオン検出用電極

(57)【要約】

【目的】長期間保存しても銀面の腐食が生ぜず、常に安定してハロゲンイオン濃度を測定することができるようにする。

【構成】支持体11の上面に絶縁溝12を挟んで銀層13が積層され、この銀層13の上面に端部を残した状態でハロゲン化銀層14が積層されている。ハロゲン化銀層14の上面に端部を残し銀層13に接触しない状態でイオン選択層15が積層されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の上に銀層、ハロゲン化銀層及びイオン選択層を積層した電極において、イオン選択層を銀層に接触しない状態で設けことを特徴とするハロゲンイオン検出用電極

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性液、血液、血清等の体液中のハロゲンイオン濃度をポテンシヨメトリカルに測定するためのハロゲンイオン検出用電極、特に保存性を改良したハロゲンイオン検出用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、血液等のイオン濃度を測定するには、試料液量が少なくて済むこと等からフィルム状のドライタイプの電極が用いられている。このような電極は、特開昭52-142584号及び米国特許第 4,053,381号に開示されているように、絶縁性フィルムの上に金属層、金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩と共通の陰イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性バインダーマトリックスから成る乾燥させた電解質層とイオン選択膜層をこの順に積層したものである。

【0003】 そして、この電極で試料液中のイオン濃度を測定するには、電極2個を一对にし、ブリッジで連絡し、電位差計につないだ後、試料液と標準液とをこの一对の電極フィルム上にそれぞれ点着し、電位差を測定する事によって行なう。

【0004】 ドライタイプのイオン選択電極は、最上層のイオン選択膜の種類を変えることによって夫々特定イオンの測定が出来るもので、従って、 K^+ 測定用、 Na^+ 測定用、 Cl^- 測定用の如く多くの種類がある。

【0005】 以上のような電極の具体的な構成としては、例えば、図7及び図8に示すように、中央に「V」字状の溝1が穿設されたポリエステル支持体2に、2枚の銀層3、3が溝1を挟んで両側全体に積層され、この各銀層3に両端を残してそれぞれ塩化銀層4、4が積層され、そして両塩化銀層4、4の全面、銀層3の一部及び溝1にハロゲン化トリアルキルアンモニウムを用いた1枚のイオン選択層5が積層されている。

【0006】 このような電極を作成するには、まず、ポリエステル支持体に銀層を蒸着した後、中央の銀層をポリエステル支持体部分を含んで除去する。そして、銀層の両側部分を保護して残りの表面を塩化銀層にし、さらに、塩化銀層及び銀層の一部の上にハロゲン化テトラアルキルアンモニウムを含有するイオン選択膜を設ける。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来の電極は、室温で放置した場合に2〜3ヶ月で腐食が始まり、電位を測定しようとして銀面にプローブを接触させても十分な電氣的接合ができずに測定ができな

かった。

【0008】 本発明は以上の問題点を解消し、長期間保存しても銀面の腐食が生ぜず、安定な電位測定のできるハロゲンイオン検出用電極を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成するために銀層の腐食に付いて鋭意研究し、その原因が、イオン選択層が銀層と一部分（図中a部）接触していることであることを見出した。

【0010】 本発明は、以上の知見により始めて完成させられたもので、支持体の上に銀層、ハロゲン化銀層及びイオン選択層を積層した電極において、イオン選択層を銀層に接触しない状態で設けことを特徴として構成されている。

【0011】 本発明のハロゲンイオン検出電極は、イオン選択層が銀層と接触しない状態で設けられている。塗布によりイオン選択層を銀層と接触しない状態で設けるには、ジーサー巾を制御することで塗布液の粘度とイオン選択層をハロゲン化銀層の巾より設けることが出来る。

【0012】 本発明の電極に用いられる支持体は、電極の他の部分を支持することができ、電気絶縁性で電氣的に不活性な性質をもつ材料から構成できるものであれば、その材料には特別の制限はなく、広く公知の材料から選択して用いることができる。好ましいのは、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等の膜形成性ポリマーから構成したものである。支持体は、一般に約0.05ないし0.5mmの厚さに形成するのが好ましい。

【0013】 銀層は、真空蒸着等により設けることができる。銀層の上に設けられるハロゲン化銀層は、従来公知の方法で設ける事が出来る。例えば、ハロゲン化銀を真空蒸着する方法、銀層を $K_2Cr_2O_7-HX$ 溶液或いは $K_3Fe(CN)_6-NaOH-KX$ 溶液（X：ハロゲン、例、塩素、臭素、沃素）で処理して銀をハロゲン化物に変える方法、ハロゲン化銀-水性保護コロイド乳化物を塗布する方法等がある。これらの内、銀を $K_2Cr_2O_7-HX$ 溶液で処理したものが安定性の点で最もすぐれている。

【0014】 ハロゲン化銀層の厚さは一般に50nm〜10μm、好ましくは50nm〜1μmである。

【0015】 銀層の一部を電気接続端子として機能させるために、側端近傍をハロゲン化金属に変換させない方法として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌、#19445(1980年6月号)に開示されているアルカリで除去できるレジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、パラジウムの厚さ1.5nmない

し15nmの蒸着薄膜またはインジウムの3nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被膜剥離性を有する、例えばフロンマスク（古藤産業製）等を用いてマスクする方法等を適用することができる。

【0016】イオン選択層は、特定のイオンを選択することができる、好ましくは参照液又は被検液と接触する以前の乾燥状態において電気絶縁性であればよい。上記「特定のイオンを選択することができる」とは、特定のイオンのみを選択的に透過または感応する場合のみならず、特定のイオンが測定に充分な時間差をもって他の測定対象外の物質から選択され得る場合も含む。又、イオン選択層に用いる物質によっては、イオン交換を通じて液中のイオン活性変化に対応するポテンシオメトリカルなレスポンスを測定し、結果的に特定イオンを選択したと同等の機能を発現する場合も、本発明では「特定のイオンを選択することができる」という。

【0017】本発明のイオン選択電極は検体液および必要に応じて用いられる参照液体がともに水性液体であるので、イオン選択層は水不溶性でなければならない。イオン選択層は水不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

【0018】イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキヤリヤー、イオンキヤリヤー溶媒および疎水性有機バインダー（または、疎水性有機バインダーからなるマトリックス）からなるものである。イオンキヤリヤーとしてはバリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクチン、エンニナチン群、モネンシン類、グラミシジン類、ノナクチン群、テトラフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルフェニルホスフェート、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、オクチルジフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセバケート等がある。

【0019】疎水性有機バインダーとしては、薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えばセルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

【0020】イオンキヤリヤー、イオンキヤリヤー溶媒、疎水性有機バインダーおよびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584号公報、米国特許第4,053,381号、同第4,171,246号及び同第4,214,968号各明細書並びに「Research Disclosure」誌、報文No.16113（1977年9月号）に記載の物質および技術を用いることができる。

【0021】イオン選択層は、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキヤリヤーを溶媒に溶解させたものをバインダー溶液中に塗布、乾燥させる。イオンキヤリヤー濃度は、一般に0.05g～10g/m²、イオン

選択層の厚さは、約3μm～約125μm、好ましくは5μm～50μmである。

【0022】本発明のイオン選択電極を用いるイオン活量の測定は、電位差測定に要求される液-液間のイオン移動を生じさせ、かつ促進させるためのブリッジを溝によってへだてられた二個の電極間に橋渡して設け、各電極（具体的には、イオン選択層あるいは保護層）上に被膜液及び参照液を同時に滴下してイオン活量に応じた電位変化を電位差計で読みとることにより行われる。

【0023】上記、ブリッジの素材としても公知の材料を適用することができ、例えばポーラスペーパー（濾紙・吸取紙）、バインダー、メンブラン、フィルター、コットン材料（綿布）、増粘材とポリカーボネート又はポリアミドとの混合物の如き多孔性物質で形成される。ブリッジの好ましい例及びその設け方は、特開昭52-142584号（米国特許第4,053,381、4,214,968及び4,171,246に対応）、同55-59326号、同55-71942号、同55-20499号（米国特許第4,148,936に対応）、実開昭55-64759号などに記載されている。

【0024】本発明の電極が組み込まれる化学分析スライドとしては、従来公知のスライドは総て可能であり、例えば、特開昭58-211648号、特開昭62-9264号公報に記載されている化学分析スライドがある。

【0025】

【作用】本発明のハロゲンイオン検出用電極では、イオン選択層が銀層に接触しないことにより、銀層の腐食を防止している。

【0026】

【実施例】本発明によるハロゲンイオン検出用電極の一実施例を図1から図3に基づいて説明する。

【0027】図1は本発明によるハロゲンイオン検出用電極の斜視図、図2は同上正面図、図3は同上平面図である。

【0028】これらの図において、符号11は支持体で、この支持体11の長手方向中央には「V」字状の絶縁溝12が形成されている。支持体11の上面には、絶縁溝12及びその近傍を残して銀層13、13が積層され、この銀層13、13には、外側端部bを残して上面全面にハロゲン化銀層14、14が積層されている。そして、このハロゲン化銀層14、14には、イオン選択層15が各ハロゲン化銀層14、14のそれぞれの外側端部cを残して全面に積層されている。

【0029】以上のようなハロゲンイオン検出用電極を製造するには、図4に示すように、まず、銀層13を蒸着により積層した支持体11を用意し（図4(a)）、次に、両側端に保護膜16を塗布するとともに、絶縁溝12を穿設する（図4(b)）。そして、所定の溶液で処理して露出している銀層13の表面にハロゲン化銀層14を形成し（図4(c)）した後、保護膜16を除去する（図4(d)）。最後に、イオン選択層15をハロゲン化層14の側端近傍を残した状

態で塗布する(図4(e))。そして、この積層体を所定の幅で切断し、電極が完成する(図4(d))。

【0030】次に、以上のようなハロゲンイオン検出用電極が組み込まれる化学分析スライドの例を、図5及び図6に基づいて説明する。図5は化学分析スライドの断面図、図6は同上分解斜視図である。

【0031】これらの図において、符号21は支持枠板で、この支持枠板21にハロゲンイオン検出用電極22が固定されている。そして、この電極22の上面には、水不浸透性部材23、多孔性液分配部材24及び液溜用部材25が配

【0032】実施例1

厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)*

VYNS	0.9g
トリオクチルメチルアンモニウムクロライド	1.35g
ジドデシルフタレート	0.03g
MEK	5g

からなる溶液を、ハロゲン化銀層の端部を残して塗布し、乾燥膜厚で28 μ mのクロロイオン選択層を形成した。

【0034】実施例2

実施例1と同様な銀蒸着PETフィルム(幅32mm×長さ2m)を6 μ m/分の速さで銀蒸着フィルムの長手方向に送りながら、カッターナイフをあてて銀蒸着PETフィルムの長手方向に電気的絶縁が得られるまでの深さの絶縁溝を設けた。絶縁溝の深さは約1~50 μ mの範囲であった。

【0035】塩化銀層及びクロロイオン選択層は実施例1と同一である。

【0036】比較例1

クロロイオン選択層と銀層とが接触する層構成である他は、実施例1と同一である。

【0037】比較例2

クロロイオン選択層と銀層とが接触する層構成である他は、実施例2と同一である。

【0038】試験I

方法：電極作成直後、ブリッジとしてカタン系を用いてVERSATOL(103meq/l)を標準液とし、Cl⁻イオン濃度が77meq/l、120meq/lの溶液を測定した。

結果：実施例1、2及び比較例1、2とも測定データに差は無かった。

【0039】試験II

方法：電極作成後6ヶ月経過時において、試験1と同様の方法で測定した。

*フィルムに厚さ約800nmの銀を蒸着し、幅32mm、長さ10cmに切り長さ方向に中心線に沿ってカッター(NTカッターA-300型 日本転写紙K、K)でフィルムを切り離すことなく、フィルムの表面のほぼ中央に1本の切り傷(スクラッチ)状の絶縁溝を入れた。テスターによる電気絶縁試験は完全な絶縁を示した。次いで、この銀蒸着PETフィルムの長さ方向の両端に幅5mmで液状マスク剤を塗布乾燥し、塩酸(36%)5g、重クロム酸カリウム7g及び水1lからなる水溶液で35℃にて60秒間処理(ハロゲン化処理)して銀層の表面およびその近傍を塩化銀に変化させたのち、水洗乾燥して液状マスク剤を除去した。

【0033】そして、

結果；比較例1、2は測定不能であったが、実施例1、2は正常に測定できた。

【0040】

【発明の効果】本発明は、1年以上の長期間保存しても銀面の腐食が生ぜず、常に安定してハロゲンイオン濃度を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるハロゲンイオン検出用電極の斜視図。

【図2】本発明によるハロゲンイオン検出用電極の正面図。

30 【図3】本発明によるハロゲンイオン検出用電極の平面図。

【図4】本発明によるハロゲンイオン検出用電極の製造工程を示す図。

【図5】本発明によるハロゲンイオン検出用電極が組み込まれる化学分析スライドの断面図。

【図6】本発明によるハロゲンイオン検出用電極が組み込まれる化学分析スライドの分解斜視図。

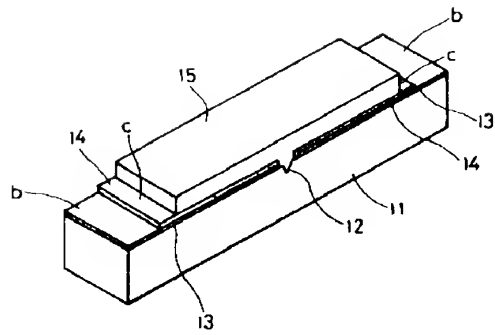
【図7】従来のハロゲンイオン検出用電極の斜視図。

【図8】従来のハロゲンイオン検出用電極の正面図。

40 【符号の説明】

- 11…支持体
- 13…銀層
- 14…ハロゲン化銀層
- 15…イオン選択層

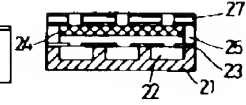
【図1】



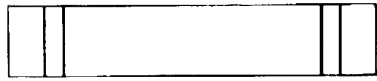
【図2】



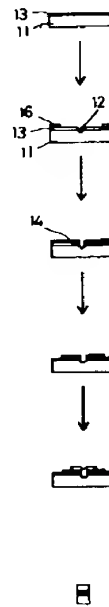
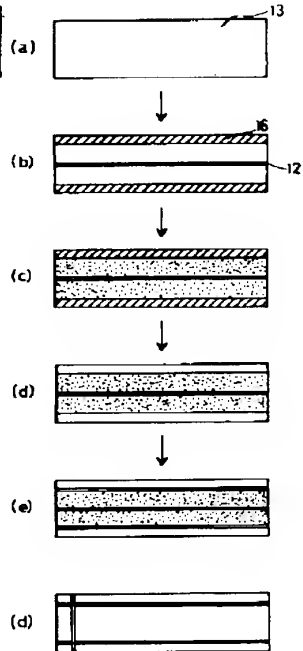
【図5】



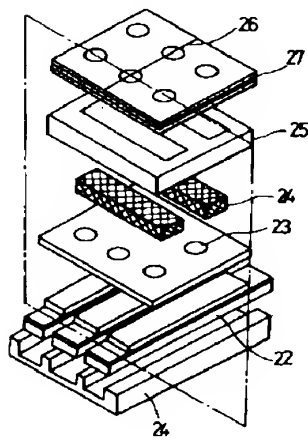
【図3】



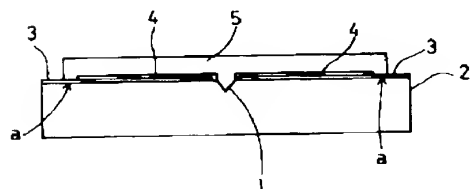
【図4】



【図6】



【図8】



【図7】

